Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 3, с. 220 – 223

Изучение атомной и электронной структуры аморфного нитрида кремния и дефектов в нем

С. С. Некрашевич, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 8 июля 2010 г.

После переработки 6 июня 2011 г.

С помощью молекулярной динамики Кар-Паринелло методом охлаждения из расплава смоделирована структура аморфного нитрида кремния. Выявлено несколько типов координации дефектов Si–Si. Обнаружено, что помимо “обычных” Si–Si-связей, в аморфной структуре присутствует значительное количество двойных Si–Si связей (Si–Si–Si дефектов).

В настоящее время разрабатывается flash-память на основе нитрида кремния. В основе принципа действия этого вида запоминающих устройств лежит эффект памяти нитрида кремния – его способность захватывать и удерживать в течение длительного времени носители заряда на ловушках. Природа ловушек, ответственных за эффект памяти в нитриде кремния, до сих пор остается невыясненной. Одной из гипотез, объясняющих природу ловушек, является модель, предлагающая Si–Si связь в качестве центра захвата электронов и дырок. В пользу этой модели говорит, например, повышение концентрации ловушек при обогащении Si_3N_4 кремнием [1].

Ранее [2] в качестве модели Si–Si-связи нами была предложена вакансия азота в кристаллическом β-Si_3N_4, насыщенная водородом. Необходимость введения в моделируемый дефект атома водорода объяснялась наличием неспаренного электрона у третьего атома кремния, не участвующего в формировании связи Si–Si. Пассивация атомом водорода позволяла насытить оборванную связь. Дальнейшие расчеты показали, что созданный дефект может являться центром захвата как для электронов, так и для дырок с энергиями локализации $\Delta E_e = 1.8$ эВ, $\Delta E_h = 0.9$ эВ. Экспериментальное значение глубины ловушки составляет 1.5 эВ как для электронов, так и для дырок [3]. Отличие экспериментальных данных от теоретических расчетов может быть обусловлено, в частности, несовершенством модели ловушки.

В стехиометрическом нитриде кремния атом кремния координирован четырьмя атомами азота, а атом азота имеет по три связи с атомами кремния. Этот факт в принципе не позволяет проанализировать “чистую” Si–Si-связь, создавая дефект в кристаллической ячейке. Целью настоящей работы является получение более достоверной информации о структуре и типах дефектов Si–Si в аморфном нитриде кремния путем проведения численного моделирования его атомной и электронной структуры методом молекулярной динамики.

Достоинство такого метода рассмотрения атомной структуры нитрида кремния состоит в отсутствии необходимости “искусственного” создания дефектов, которых в реальных образцах может и не быть. Моделирование аморфной фазы нитрида кремния позволяет выяснить статистику, вероятность образования того или иного дефекта и в дальнейшем изучить возможность локализации носителей на каждый из полученных видов дефектов, не привязываясь ни к какой жесткой, заранее определенной модели Si–Si-связи.

Стоит отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных природе ловушек в нитриде кремния, ранее никем не проводилось исследования дефектов, ответственных за эффект памяти, путем их моделирования в аморфной фазе нитрида кремния. В основном все теоретические исследования были направлены на изучение дефектов, либо “вручную” созданных кластерным методом, либо сгенерированных внутри кристаллической структуры. В подавляющем же большинстве статей, посвященных моделированию аморфного нитрида кремния, исследуются объемные свойства аморфной структуры: плотность состояний, радиальная функция распределения (РФР), диэлектрическая проницаемость, рентгеновские и рамановские спектры и т.д. Ни в одной из этих работ авторы не ставили целью исследование типов возникающих в аморфном нитриде дефектов. В то же время выяснение атомной структуры дефектов, ответственных за захват заряда, является ключевым в вопросе выяснения природы ловушек (*memory traps*) в нитриде кремния. В данной работе впервые предпринята попытка обнаружить дефекты на основе Si–Si-связи в аморфной структуре нитрида кремния и классифицировать их из первых принципов.

Моделирование электронной структуры дефектов проводилось при помощи пакета квантовохимического моделирования Quantum-Espresso [4, 5]. Оптимизация геометрии и создание аморфной атомной структуры из кристаллической решетки нитрида кремния проводились в программном пакете молекулярной динамики Кар-Паринелло CPMD [6]. Расчеты производились на основе квантовохимического неэмпирического метода Хоэнберга–Кона–Шема (теория функционала плотности) и молекулярной динамики Кар-Паринелло. В расчетах использовались обменно-корреляционный функционал в приближении LDA, а также псевдопотенциалы для атомов кремния и азота типа Ultrasoft vanderbilt. Энергия отсечки плоских волн (*cut-off energy*) выбиралась из расчета сходимости полной энергии 0.001 Ry/атом и составила 40 Ry.

В данной работе аморфная фаза нитрида кремния получалась путем расплавления кристаллической суперячейки с последующим ее охлаждением. Первым шагом получения аморфной структуры было плавление кристаллической 336-атомной ячейки α-Si_3N_4. Для ускорения процесса разупорядочения кристаллической атомной структуры при плавлении была выбрана температура 6000 K. Плавление проводилось до тех пор, пока не наблюдалось полного разрушения кристаллической структуры.

Для охлаждения расплава было последовательно испробовано несколько способов. Самым простым и очевидным способом охлаждения структуры, полученной после расплавления кристалла, является оптимизация геометрии высокотемпературного расплава. Оптимизация геометрии проводилась со следующим критерием: процедура оптимизации геометрии (минимизации сил) считалась оконченной, когда все три проекции силы, действующей на каждый из атомов, достигали величины $< 10^{-3}$ атомных единиц силы (Ry/Bohr). При этом структура попадает в ближайший локальный энергетический минимум, что соответствует мгновенной закалке расплава. Достоинством такого метода является быстрота получения разупорядоченной структуры. Главный же его недостаток – большая концентрация дефектов, оставшихся после разрушения кристалла. Анализ графика плотности состояний показал, что эти дефекты дают значительный вклад в формирование состояний в области предполагаемой запрещенной зоны. Явно выраженной энергетической щели не наблюдается вообще.

В результате было решено проводить плавление кристалла при минимально возможной температуре, при которой за время, необходимое для разрушения кристаллической структуры, не успевает потеряться ближний порядок. Экспериментальная температура плавления кристаллического нитрида кремния ~ 2100 K. В нашем расчете найденная пороговая температура оказалась существенно больше ~ 4000 K). Это объясняется, во-первых, отсутствием в рассчитываемой структуре дефектов, которые ускоряют плавление в реальных структурах, а во-вторых, малым временем наблюдения за моделируемой структурой (при меньшей температуре плавление тоже происходило бы, но за большее время). На рис. 1 по-

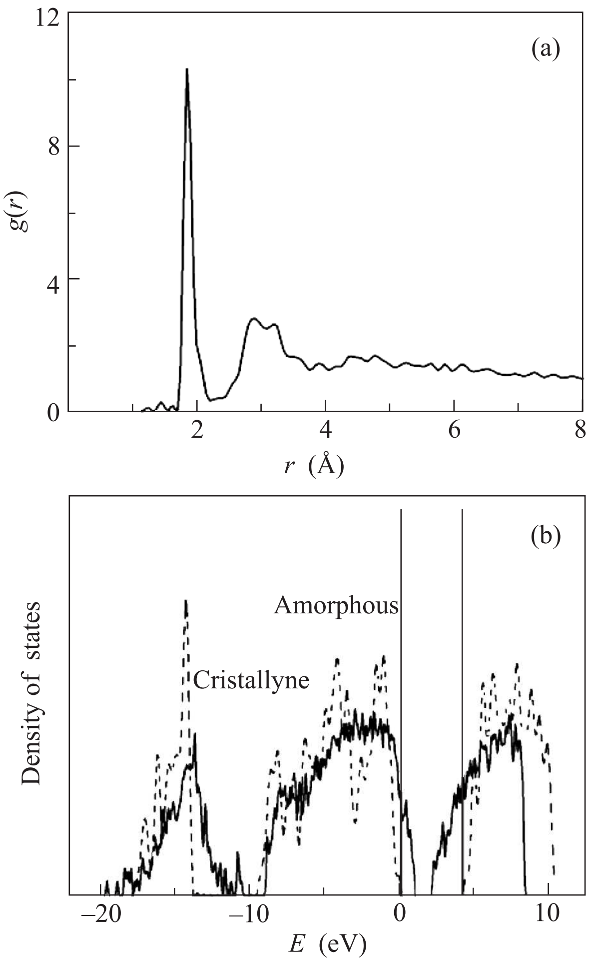

Рис. 1. РФР (a) и полная плотность состояний (b) для аморфной структуры, полученной оптимизацией геометрии расплава (плавление при пороговой температуре)

казаны РФР и плотность состояний структуры, полученной таким образом.

Можно заметить, что в полученной структуре наблюдается малая концентрация дефектов (небольшой пик, порядка 1 атомного процента, в РФР в районе

1.4 Å, соответствующий N–N связям), а также появляется явно выраженная запрещенная зона ~ 1.5 эВ. Исходя из полученных результатов описанный выше метод был выбран в качестве основного метода получения аморфной фазы для всех последующих структур.

Для изучения дефектов, связанных с избытком кремния, было создано несколько образцов аморфного нитрида кремния из 336-атомной ячейки кристаллического α-Si_3N_4 с одной вакансией азота. Полученные таким образом структуры составу отвечают $SiN_{1.32}$ (стехиометрический состав $SiN_{1.33}$), что соответствует обогащению кремнием порядка одного атомного процента. Графики парной функции распределения для расстояний Si–Si и N–N приведены на рис. 2.

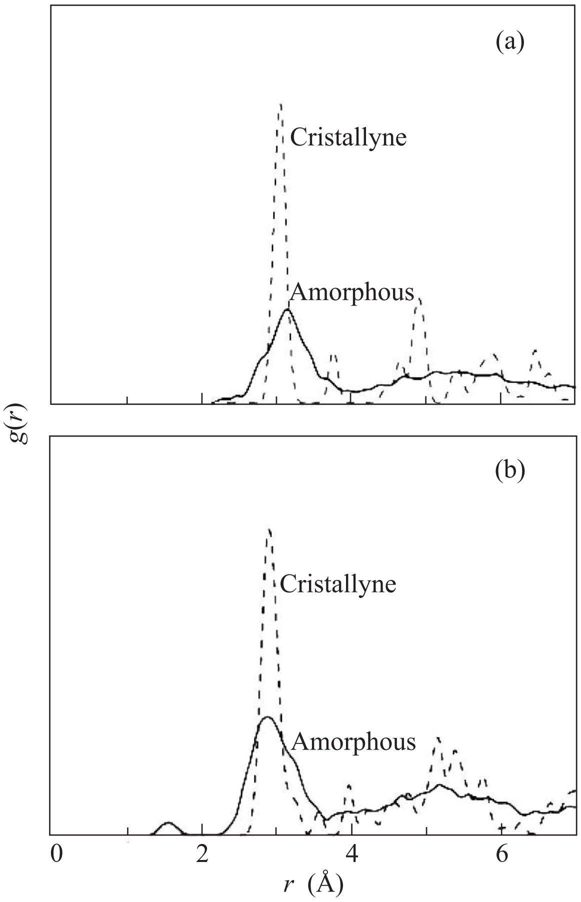

Рис. 2. РФР, ПФР для расстояний Si–N, Si–Si и N–N в полученных аморфных структурах

По уширению соответствующих пиков можно сделать вывод о том, что для всех расстояний после перехода кристалл–аморф происходит значительное увеличение разброса длин связей, а также межатомных расстояний во второй и следующих координационных сферах. Кроме того, помимо увеличения дисперсии длин связей и межатомных расстояний, происходит рост их средней величины (сдвиг пиков на графиках парной функции распределения (ПФР) Si–N и Si–Si в сторону увеличения). Это в принципе соответствует экспериментально наблюдаемому уменьшению плотности кристаллической атомной структуры при ее разупорядочении.

Из этих же графиков следует наличие небольшого числа дефектов (пик в области 2.5 Å для связи Si–Si, слившийся с пиком, соответствующим расстоянию Si–Si во второй координационной сфере, а также пик в области 1.6 Å для N–N связей).

Как уже было сказано, при изучении ловушек носителей заряда нас в первую очередь интересуют дефекты, связанные с избытком кремния. Таким дефектом может быть либо Si–Si-связь, либо одиночный атом кремния с нарушенной координацией (неспаренным электроном). Последний дефект предлагался в качестве ловушки, в частности, в работе [7]. Однако в образцах с количеством недокоординированных атомов кремния, соответствующим концентрации ловушек в нитриде кремния, должен наблюдаться сигнал ЭПР. Тем не менее эксперименты по ЭПР не показали наличия сигнала. Таким образом, представляется разумным сосредоточить усилия на изучении и классификации диамагнитных связей Si–Si в качестве дефекта, ответственного за эффект памяти в Si_3N_4.

Поиск и классификация дефектов Si–Si в полученных структурах производились следующим образом. Связью Si–Si считалась любая пара атомов кремния, расстояние между которыми не превышало 2.5 Å (расстояние Si–Si во второй координационной сфере бездефектной структуры составляет величину ~ 3.1 Å). Обоснование этого значения порога длины связи будет приведено далее. Для каждого из атомов кремния, входящих в состав Si–Si-связи, проводился поиск ближайших соседей в первой координационной сфере, (как атомов кремния, так и атомов азота). Для длины связи Si–N было принято пороговое значение 2.1 Å (длина Si–N-связи в кристалле ~ 1.7 Å). Таким образом, тип дефекта Si–Si однозначно характеризовался двумя атомами кремния, формирующими Si–Si-связь, а также количеством соседей каждого из них (атомов кремния и азота). Понятно, что если вблизи Si–Si-связи обнаруживается еще один атом кремния, то такой дефект стоит рассматривать целиком как двойную Si–Si-связь. Однако для простоты поиска и обозначения дефектов на первом этапе двойная Si–Si-связь (дефект Si–Si–Si) рассматривалась как два независимых дефекта, каждый из которых имеет среди ближайшего окружения, помимо азота, атом кремния. Соответственно каждый из полученных дефектов Si–Si обозначался четырьмя числами следующим образом: $n_{\mathrm{N}1}n_{\mathrm{Si}1}n_{\mathrm{N}2}n_{\mathrm{Si}2}$, где $n_{\mathrm{N}1}$ и $n_{\mathrm{N}2}$ – количество атомов азота, а $n_{\mathrm{Si}1}$ и $n_{\mathrm{Si}2}$ – количество атомов кремния в первой координационной сфере каждого из атомов Si, формирующих Si–Si-связь.

На рис. 3 представлено несколько видов дефектов, обнаруженных в полученной аморфной структуре.

(a)

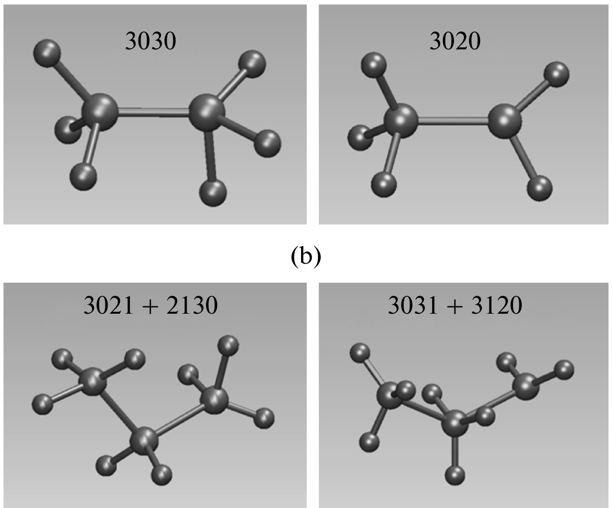

Рис. 3. Дефекты, обнаруженные в аморфном нитриде кремния: Si–Si-связи (a) и двойные Si–Si-связи (b)

Для простоты будем обозначать дефекты вида 3031 + 3130 как 303130.

Как уже было сказано, поиск дефектов производился при пороговом значении длины Si–Si-связи, равном 2.5 Å. Данная величина была определена из середины плато на ФПР для расстояний Si–Si. При увеличении этого значения до 2.6 Å резко возрастало (с 0 до $\sim 18\%$) количество найденных комплексов 4040. Тем не менее комплекс 4040 был исключен из рассмотрения статистики дефектов, т.к. в данном случае разница между дефектом и двумя правильно координированными атомами кремния, сблизившимися до 2.6 Å, чрезвычайно условна из-за сильного разброса расстояний Si–Si по сравнению с кристаллом.

Полученные результаты показали, что, как и следовало ожидать, самым распространенным дефектом ($\sim 50\%$ от общего числа дефектов) является Si–Si-связь с правильной координацией (3030). Гораздо менее ожидаемым и интересным результатом является наличие двойных Si–Si-связей (дефект Si–Si–Si с различной координацией атомами азота) в суммарном количестве $\sim 25\%$ от общего числа возникающих в аморфной структуре дефектов. Самой распространенной модификацией Si–Si–Si-связи оказалась двойная Si–Si-связь опять же с правильной координацией (302130). Стоит отметить, что ранее дефект Si–Si–Si никем не рассматривался в качестве ловушки для носителей заряда в нитриде кремния, хотя, как было показано, этот тип дефектов может составлять значительную часть от общего количества дефектов атомной структуры аморфного нитрида кремния.

В дальнейшем имеет смысл провести индивидуальное исследование каждого из обнаруженных видов дефектов. Отдельный интерес в силу полученных результатов представляет, конечно, двойная Si–Si-связь. В первую очередь следует выяснить возможность локализации электронов и дырок на изучаемых дефектах и в случае положительного результата найти энергию локализации. Исследование обнаруженных дефектов с точки зрения возможности локализации носителей непосредственно в сгенерированной аморфной ячейке имеет мало смысла из-за большого количества Si–Si-дефектов (~ 10 на одну ячейку). Таким образом, необходимо найти подход, который давал бы возможность выделения в моделируемой атомной структуре Si_3N_4 отдельных экземпляров дефектов каждого вида.

1. Y. Roizin, *ONO Structures and Oxynitrides in Modern Microelectronics: Material Science, Characterization and Application*, In book *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, Wiley, 2007.
2. V. A. Gritsenko and S. S. Nekrashevich, Microel. Eng. **86**, 1866 (2009).
3. K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, and Yu. N. Novikov, J Appl. Phys. **96**, No 8 (2004).
4. S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli et al., http://www.pwscf.org/.
5. P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009); http://www.quantum-espresso.org.
6. CPMD V3.13, Copyright IBM Corporation. (1990-2008) and Copyright MPI fur Festkoerperpforschung Stuttgart (1995-2001).
7. W. L. Warren, J. Robertson et al., J. Appl. Phys.**74**, 4034 1993.